

jp07037494/pn

L7 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

ACCESSION NUMBER: 1995-037494 JAPIO

TITLE: METHOD FOR FORMING FIELD SHEILDING TRANSPARENT
CONDUCTIVE FILM

INVENTOR: ADACHI KENJI; YAMANAKA ATSUSHI; TOFUKU JUNJI; ORITA
KEIICHI

PATENT ASSIGNEE(S): SUMITOMO METAL MINING CO LTD
TOHOKU KAKO KK

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 07037494	A	19950207	Heisei	H01J009-20

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1993-202053 19930723

ORIGINAL: JP05202053 Heisei

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1993-202053 19930723

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1995

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: H01J009-20

SECONDARY: C03C017-34

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a method for forming a transparent conductive film,
which is appropriate for the field shielding effect and for preventing the
reflection, on a CRT front glass by means by of a ink applying method.

CONSTITUTION: A CRT front glass is coated with the field shielding liquid,
which is obtained by dispersing ITO powder of mean grain diameter of 50nm
or less and alkylsilicate in a polar solvent including N-methyl-2
pyrrolydinone, and dried, Thereafter, it is over-coated with a solution
including alkylsilicate, and burned in the atmosphere at 200-350C or in
inert gas atmosphere and reducing gas atmosphere at 200-450C.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-37494

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 9/20	A	7250-5E		
C 0 3 C 17/34	Z			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-202053

(22) 出願日 平成5年(1993)7月23日

(71) 出願人 000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(71) 出願人 000221959
東北化工株式会社
東京都品川区西五反田7丁目9番4号

(72) 発明者 足立 健治
千葉県印旛郡印西町小林大門下2-5-9

(72) 発明者 山中 厚志
千葉縣市川市南大野2-8-13

(72) 発明者 東福 淳司
千葉縣市川市中国分3-18-5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界シールド用透明導電膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 C R T 前面ガラスに、電界シールド効果、反射防止に適した透明導電膜をインク塗布法により形成する方法を提供する。

【構成】 平均粒径50nm以下のITO粉末と、アルキルシリケートとをN-メチル-2ピロリジノンを含む極性溶媒に分散させた電界シールド処理液を、C R T 前面ガラスに塗布乾燥した後、アルキルシリケートを含む溶液をオーバコートし、次いで大気中200~350℃あるいは不活性ガス、還元性ガス雰囲気中200~450℃で焼成する。

てアルコキシル基が水酸基となり、更に水酸基同志から水がとれて脱水縮重合を起こして重合していくが、このようにある程度脱水縮重合が進んでいるものもアルキルシリケートとして使用することができる。要するに加熱により脱水縮重合が進行し、最終的にシリケートの形でITO粉をガラス表面上に固定させる能力を有すればよい。なお脱水縮重合反応を進行させるために、少量の水分や反応促進剤として塩酸や硫酸のような酸を共存させると良い。アルキルシリケートは処理液中に0.1~6重量%含有することが好ましい。

【0009】極性溶媒としては、焼成温度以下の適当な沸点をもち、ITO粒子を効率良く分散し得るものであればよく、N-メチル-2-ピロリジノンと例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルフォルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、メチルセロソルブ、ジアセトンアルコール、アセトン、テトラヒドロキシフランなどとの混液を好ましい例として挙げることができる。N-メチル-2-ピロリジノンは、ITO粉末の分散を助長するために使用され、電界シールド処理液中に1~20重量%含有することが好ましい。

【0010】本発明において、焼成温度を大気中200~350℃とするのは、アルキルシリケートのゲル縮重合化、あるいは乾燥が完了すると共に形成される透明導電膜がさらに収縮するので、ITO微粒子の充填密度が上がり、このため導電バス密度が増加し、表面抵抗値が下がるからである。また、ITO微粒子間の接触状態も溶媒成分の蒸発に伴い改善されて、表面抵抗値の経時変化も小さくなる。焼成温度が200℃未満では表面抵抗値が向上しなく、350℃を越えるとすでに還元処理して酸素欠損を導入してあるITO粉が酸化され、導電性が下がるため表面抵抗値が高くなるからである。

【0011】また、焼成温度を不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気中200~450℃とするのは、200℃未満では表面抵抗値が向上しなく、450℃を越えるとCRTのガラス軟化点以上になるからである。

【0012】本発明において、アルキルシリケートを含む溶液をオーバーコートし、CRT表面にITO微粒子を含むITO膜とシリケート膜との二層構造を形成するのは、ITO膜とシリケート膜の屈折率差により、CRT表面の反射率を低減することができるからである。さらに高温で焼成することによりITO膜中のITO微粒子の充填密度が上がるのでITO膜の屈折率は大きくなり、反射防止効果を高めることができる。

【0013】また、ITO膜上にシリケート膜を形成したので、高温で焼成することにより、ゲルの縮重合反応と乾燥化が完了し、このためCRT表面の硬度も増加する。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。形成した膜の膜厚と屈折率は、満光光学工業所製エリプソメータで測

定した。表面抵抗は、三菱油化(株)製表面抵抗計MCP-T200を用いて測定した。ヘイズ値と透過率は村上色彩技術研究所製ヘイズメータHR-200を用いて測定した。

【0015】(実施例1)比表面積27.5cm²、平均粒径25.3nm(透過電子顕微鏡で評価)の、住友金属鉱山(株)製ITO超微粉(ITO-UFP)を15g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を20g、N,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)を7g、及び4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン(ジアセトンアルコール)70gを混合し、ITO分散溶液を作製した。一方平均重合度で4~5量体である多摩化学工業製エチルシリケート40を1.5g、ジアセトンアルコール16g、蒸留水1.5gの混合溶液を攪拌しながら、5%塩酸水溶液3g、ジアセトンアルコール2g、蒸留水2.4gの混合溶液を滴下して、エチルシリケート溶液を調整した。ITO分離溶液とエチルシリケート溶液の2液を混合し、150rpmで回転すると200×200×3mmの板ガラス上にピーカから滴下した。

【0016】板ガラス上に第1層目の膜をコートした後、そのまま2分乾燥し、その後第1層目に用いたエチルシリケート溶液のみを、オーバーコート液として150rpmで回転する板ガラス上にピーカから滴下した。続いて大気中で焼成温度250℃でそれぞれ30分焼成し、2層膜とした。評価結果を表1に示す。

【0017】(実施例2)焼成条件を300℃/30分とした他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

(実施例3)焼成条件を350℃/30分とした他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

(実施例4)焼成条件を窒素雰囲気中で450℃/30分とした他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

(実施例5)焼成条件として、水素10%混合アルゴンガス雰囲気中で、徐々に加熱してまず250℃で30分保持し、続いて450℃で30分保持し徐冷した。その他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

【0018】(比較例1)焼成条件を大気中で80℃/30分とした他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

(比較例2)焼成条件を大気中で160℃/30分とした他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

(比較例3)焼成条件を大気中で400℃/30分とした他は、すべて実施例1と同様にして膜を形成し、特性評価した。評価結果を表1に示す。

(比較例4)焼成条件を大気中で450℃/30分とし

た他は、すべて実施例 1 と同様にして膜を形成し、特性 * 【0019】
評価した。評価結果を表 1 に示す。 * 【表 1】

	焼成温度 ℃	雰囲気	膜厚 μm ITO膜 シリケート膜	表面抵抗 $\times 10^3 \Omega/\square$	ヘイズ値 %	屈折率 ITO膜 シリケート膜	全光線 透過率 %	鉛筆 強度 H
1	250	大気	0.25	3.37	2.1	1.75	98	9
2	300	大気	0.22	2.85	1.6	1.77	96	9
3	350	大気	0.21	7.18	2.2	1.78	97	9
4	450	窒素	0.22	4.96	2.8	1.78	96	9
5	450	水素+7%ガス	0.24	5.14	2.9	1.78	95	9
1	80	大気	0.27	24.5	3.4	1.58	99	5
2	160	大気	0.25	15.2	2.0	1.64	99	8
3	400	大気	0.23	19.8	5.5	1.77	92	9
4	450	大気	0.25	76.2	6.8	1.77	90	9
		実 施 例				比 較 例		

【0020】表 1 より、電界シールド用処理液を大気中 200~350℃、あるいは不活性ガス、還元性ガス雰囲気中 200~450℃の条件で焼成して形成される ITO 膜とシリケート膜との二層構造からなる透明導電膜は、表面抵抗値が $3 \sim 5 \times 10^3 \Omega/\square$ であり、ITO 膜とシリケート膜との屈折率差が高く、またヘイズ値、全光線透過率、鉛筆強度も優れていることが分かる。 ※

※ 【0021】

【発明の効果】本発明によれば、CRT 前面ガラスの電界シールド効果にきわめて好適な表面抵抗値と反射防止に適した屈折率を有する透明導電膜を形成することができるので、蒸着法、スパッタリング法に比べて電界シールド用透明導電膜を簡便で低いコストで製造することが可能になる。

フロントページの続き

(72) 発明者 折田 桂一

東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 4 号 東
北化工株式会社内